

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302851

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/00
C08K 3/22
C08K 3/26
C08K 5/00
C08K 9/04
H01B 3/00
H01B 3/44
H01B 7/295

(21)Application number : 2000-115995

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 18.04.2000

(72)Inventor : KOBAYASHI YUTAKA
UENOYAMA MASAYO**(54) NONHALOGEN FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND WIRE AND CABLE BY USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a nonhalogen flame-retardant resin composition obtained by adding magnesium hydroxide to a polyolefin, have sufficient effects for preventing a whitening caused by carbon dioxide gas.

SOLUTION: This resin composition obtained by adding the magnesium hydroxide to the polyolefin is obtained by adding calcium carbonate in combination with at least one kind of compounds having an amino group or an amine structure, and selected from among a silane coupling agent, a light stabilizer and a chelating agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)
(12) 公 開 特 許 公 報 (A)
(11)特許出願公開番号
特開2001-302851
(P2001-302851A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001. 10. 31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L	23/00	C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/22	C 0 8 K 3/22	5 G 3 0 3
	3/26	3/26	5 G 3 0 5
	5/00	5/00	5 G 3 1 5
	9/04	9/04	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-115995(P2000-115995)	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22)出願日	平成12年4月18日(2000. 4. 18)	(72)発明者	小林 裕 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内
		(72)発明者	上野山 眞代 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内
		(74)代理人	100078813 弁理士 上代 哲司 (外1名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ノンハロゲン難燃性樹脂組成物およびそれを用いた電線・ケーブル

(57)【要約】

【課題】 ポリオレフィンに、水酸化マグネシウムを添加したノンハロゲン難燃性樹脂組成物に、炭酸ガスに対する十分な白化防止効果を持たせる。

【解決手段】 ポリオレフィンに水酸化マグネシウムを添加した樹脂組成物に於いて、アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、シランカップリング剤、光安定剤、キレート剤より選ばれた少なくとも1種と、炭酸カルシウムとを複合して添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に、水酸化マグネシウム50～200重量部を添加した難燃性樹脂組成物に於いて、分子構造にアミノ基あるいはアミン構造を有する化合物を0.1～5.0重量部と、炭酸カルシウム10～100重量部とを複合して添加することを特徴とするノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に、水酸化マグネシウム50～200重量部を添加した難燃性樹脂組成物に於いて、分子構造にアミノ構造あるいはアミン構造を有する化合物として、シランカップリング剤、光安定剤、キレート剤より選ばれた少なくとも1種を0.1～5.0重量部と、炭酸カルシウム10～100重量部とを複合して添加することを特徴とするノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に、水酸化マグネシウム50～200重量部を添加した難燃性樹脂組成物に於いて、分子構造にアミノ構造あるいはアミン構造を有する化合物を0.1～5.0重量部と、炭酸カルシウム10～100重量部とを複合して添加したノンハロゲン難燃性樹脂組成物を被覆材料として使用することを特徴とする電線・ケーブル。

【請求項4】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に、水酸化マグネシウム50～200重量部を添加した難燃性樹脂組成物に於いて、分子構造にアミノ構造あるいはアミン構造を有する化合物として、シランカップリング剤、光安定剤、キレート剤より選ばれた少なくとも1種を0.1～5.0重量部と、炭酸カルシウム10～100重量部とを複合して添加したノンハロゲン難燃性樹脂組成物を被覆材料として使用することを特徴とする電線・ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノンハロゲン難燃性組成物およびそれを用いた電線・ケーブルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電線・ケーブルの絶縁材料等に多用されているポリオレフィンに難燃性を付与するために、ハロゲンを含む難燃剤を添加する方法が用いられていた。しかし、こうした組成物は、燃焼時にハロゲン化ガスを発生し、人体に有害であるだけでなく、周囲の金属を腐食させる等の問題があった。そこで、こうした問題のないノンハロゲンの難燃性組成物が種々検討されており、水酸化マグネシウムを多量に添加するのも、その有力な製法の一つである。ところが、水酸化マグネシウムを多量に添加した組成物は、高湿度空气中に放置すると、材料表面に、空気中の炭酸ガスと水酸化マグネシウムとが反応してできる炭酸マグネシウムが析出する、いわゆる白化現象が起きる問題がある。そのため、特公平

7-42461号公報や、特開平5-17692号公報に示されている如く、種々の脂肪酸塩やシランカップリング剤、チタネートカップリング剤による水酸化マグネシウムの表面処理が検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等も、前記のような表面処理をした水酸化マグネシウムを検討したが、水酸化マグネシウムの表面を完全にコーティングできるわけではなく、十分に表面処理の効果が発揮されない場合が多々あった。また、材料をコンパウンディングする際の剪断応力等により表面処理剤が機械的に剥離され得ることもあって、表面処理をした水酸化マグネシウムを使用しても炭酸ガスに対する白化対策としては不十分であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の問題点を解消し、水酸化マグネシウムを添加したノンハロゲン難燃組成物に十分な白化防止効果を持たせる方法を提供するものであり、その特徴とするところは、ポリオレフィン系樹脂に水酸化マグネシウムを添加した樹脂組成物に於いて、分子構造内にアミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、例示するならばシランカップリング剤、光安定剤、キレート剤より選ばれた少なくとも1種と、炭酸カルシウムとを複合して添加することにより得られるノンハロゲン難燃性樹脂組成物にある。結果として、これまで得られなかった、顕著な白化防止効果が得られるものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に於いて、ポリオレフィン樹脂としては、エチレンの単独重合体、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルまたはエチルアクリレート等のアクリル酸エステルとの共重合体、 α -オレフィンと共重合可能なビニルモノマーとの共重合体を使用することができる。具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-プロピレンゴムエラストマー、ポリプロピレン等が挙げられ、これらを単独あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

【0006】本発明に於いて、水酸化マグネシウムとしては、合成あるいは天然鉱物の粉碎により得られるものがいずれも使用できるが、どちらかといえば天然鉱物の粉碎物が好ましい。平均粒径は0.1～20 μ m、より好ましくは0.5～10 μ mのものが使用でき、あらかじめ種々の脂肪酸塩やシランカップリング剤で処理されていても、されていなくても、どちらでも使用できる。水酸化マグネシウムの添加量はポリオレフィン100重量部に対して50～200重量部のものが好ましく、より好ましくは80～150重量部のものが使用できる。

50重量部より少なければ難燃性発現効果が十分でなく、200重量部より多ければ電線被覆材として機械的物性、加工性を著しく損なうため好ましくない。

【0007】本発明に於いて、炭酸カルシウムとしては、合成あるいは天然鉱物の粉碎により得られるものを使用でき、天然鉱物に於いては、重質、軽質いずれでも使用できる。平均粒径は0.1~20 μ mのものが使用でき、表面処理品、未処理品いずれでも使用できる。炭酸カルシウムの添加量は、10~100重量部が好ましい。10重量部より少なければ難燃性および耐炭酸ガス白化性の付与に寄与できず、100重量部より多ければ電線被覆材としての機械的物性、加工性を著しく損なうため好ましくない。

【0008】アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物としては、ポリオレフィン系樹脂と水酸化マグネシウムからなる難燃性樹脂組成物に於いて、種々の添加剤を使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、光安定剤、キレート剤が例示できる。

【0009】アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、シランカップリング剤とは、具体的には、 γ -アミノプロピルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が使用できる。これらはpH10~12の水溶液中で安定であるという特徴を有する。

【0010】アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が使用でき、好ましくはピペリジン骨格を有するものが使用できる。アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、キレート剤としては、樹脂組成物中で生成した金属イオンをトラップする機能を有するものであって、具体的には、サリチル酸アミド化合物、シュウ酸アミド化合物、ヒドラジン化合物等が使用できる。アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、シランカップリング剤、光安定剤あるいはキレート剤の

配合量は、0.1~5重量部が好ましい。0.1重量部より少なければ炭酸ガス白化防止の効果が十分でなく、5重量部より多ければブリード現象により外観および触感を損なう恐れがある。

【0011】従来、ポリオレフィン樹脂と水酸化マグネシウムからなる樹脂組成物に於いて、水酸化マグネシウムの表面を種々のシランカップリング剤で処理することはよく知られている方法である。例えば、特開平2-38434にも、アミン系シランカップリング剤で処理した水酸化マグネシウムを用いることが記載されている。しかし、これは他の物体との接触による外傷や、成型品を曲げた場合に発生する表面の白化を抑制することを目的としたものであり、本願発明とは、目的、効果の異なるものである。アミン系シランカップリング剤を炭酸カルシウムと複合して使用することの記載はなく、また、耐炭酸ガス白化性を付与する効果にも言及していない。

【0012】本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、およびアミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、例示するならばシランカップリング剤、光安定剤、キレート剤より選ばれた少なくとも1種を添加することを特徴としているが、これらに、更に、所望により、他の充填剤、酸化防止剤、着色剤、カーボン、架橋剤、滑剤等を添加することができ、ロール、加圧ニーダー、二軸混合機、バンバリーミキサーにより混合することができる。

【0013】

【実施例】実施例、比較例を用いて、本発明の内容を具体的に説明する。表1、表2の上方に、その特徴部分を示した組成物をロールにて混合し、プレス成形して、それぞれシートを作製した。これらのシートから、大きさ20mm×120mm×1mm試験片を切り出し、炭酸ガス白化性、ブリード性を評価した。評価結果を、表1、表2の下方に示し、炭酸ガス白化による重量変化率の経時変化を図1に示す。

【0014】

【表1】

10

20

30

	比較例										
	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	
LLDPE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
水酸化マグネシウムA	80		80	80	80	80	80	80	80	80	
水酸化マグネシウムB		80									
カーボン	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
炭酸カルシウム			40				40				
フェノール系酸化防止剤(※1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
アミン系シランカップリング剤(※2)				2				6			
アルキル系シランカップリング剤(※3)							2				
ピバジン系HALS(※4)					0.2				6		
キレート剤(※5)						0.5				6	
炭酸ガス白化阻害率(wt%)	0.61	0.74	0.47	0.41	0.49	0.41	0.45	0.47	0.22	0.30	
ブリードの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	

水酸化マグネシウムA:天然鉱物(ブルーサイト)を粉碎し、脂肪酸で表面処理した水酸化マグネシウム
水酸化マグネシウムB:海水中のマグネシウムより合成し、脂肪酸で表面処理した水酸化マグネシウム

※1:テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン

※2:7-アミプロピルトリメトキシシラン

※3:チシトリメトキシシラン

※4:N,N',N''-テトラキス-(4,6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン

※5:3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール

【表2】

	実施例				
	-1	-2	-3	-4	-5
LLDPE	100	100	100	100	100
水酸化マグネシウムA	80		80	80	80
水酸化マグネシウムB		80			
カーボン	4	4	4	4	4
炭酸カルシウム	40	40	40	40	40
フェノール系酸化防止剤(※1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン系シランカップリング剤(※2)			2		2
ピペリジン系HALS(※4)	0.2	0.2			0.2
キレート剤(※5)				0.5	0.5
炭酸ガス白化性重量変化率(wt%)	0.31	0.34	0.16	0.23	0.24
ブリードの有無	なし	なし	なし	なし	なし

水酸化マグネシウムA:天然鉱物(ブルーサイト)を粉碎し、脂肪酸で表面処理した水酸化マグネシウム
 水酸化マグネシウムB:海水中のマグネシウムより合成し、脂肪酸で表面処理した水酸化マグネシウム

※1:テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン

※2:γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

※3:デシルトリメトキシシラン

※4:N,N',N'',N'''-テトラキス-(4,8-ビス-(ブチル-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)トリアジン-2-イル)-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン

※5:3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール

【0016】耐炭酸ガス白化性は、湿度90%以上のデシケーター中に炭酸ガスを200ml/分の流量で流し、その中に72時間放置した試験片の重量変化率、および重量変化率の経時変化より評価した。耐炭酸ガス白化性が優れたものは、重量変化率が小さく、そうでないものは、重量変化率が大い。水酸化マグネシウムのみを添加したものの重量変化率は、比較例1の天然鉱物品で0.61wt%、比較例2の合成品で0.74wt%といずれも大きかった。比較例1の材料に、炭酸カルシウム、または、アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、シランカップリング剤、光安定剤、キレート剤のいずれかを、それぞれ単独で添加した比較例3~6の場合は、比較例1に比べて重量変化率が多少減少し、表面に析出する炭酸マグネシウム量も若干減少した。また、炭酸カルシウムとともにアルキル系シランカップリング剤を複合して混合した比較例7の場合にも、白色結晶量は若干減少することが認められた。しかし、上記比較例3~7の場合は、重量変化率が経時的に増加する傾向が見られ、図1の比較例7より、析出結晶量は72時間以降にも更に増加すると推測される。これらより、上記処方では炭酸ガスによる結晶析出を効果的に抑制することはできない。これらに比べ、実施例1~5の如く、炭酸カルシウムとともに、アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、シランカップリング剤、光安定剤、キレート剤から選ばれる少なくとも1種とを複合して添加したものの場合は、重量変化率が0.16~0.34wt%と小さく、表面への結晶析出が顕著に抑制されていた。さらに、実施例1~5は重量変化が早期に飽和に達する傾向が見られ、図1の実施例4より、析出結晶量が72時間以降にも殆ど増加しないことが推測される。

【0017】ブリード性は、試験片を40℃で工業用水中に48時間放置し、水との界面における試料表面を目

視で外観評価した。比較例9、10の如く、光安定剤、キレート剤のみをそれぞれ、6重量部添加したものの場合は、水との界面には白色物が観察され、電線被覆材として長期にわたって使用すると外観や触感を損なうおそれがあることがわかった。比較例8の如く、アミン系シランカップリング剤のみを6重量部添加したものの場合は、ブリード試験では良好であったが、前記の耐炭酸ガス白化性試験では白色結晶の析出量が多かった。これらに対して、実施例1~5の場合は、前記の通り、耐炭酸ガス白化性試験でも表面への結晶析出が顕著に抑制されており、ブリード試験後にも白色物は殆ど見られなかった。

【0018】以上はポリオレフィン樹脂として直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を用いた場合を示したが、その他のエチレン単独重合体、エチレンと他のα-オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニルまたはエチルアクリレートとの共重合体、α-オレフィンと共重合可能なビニルモノマーとの共重合体を用いた場合にも同様の傾向が見られ、炭酸カルシウムとともに、アミノ基あるいはアミン構造を有する化合物であって、シランカップリング剤、光安定剤キレート剤より選ばれる少なくとも1種とを複合して添加することにより、耐炭酸ガス白化性を効果的に付与することが確認できた。

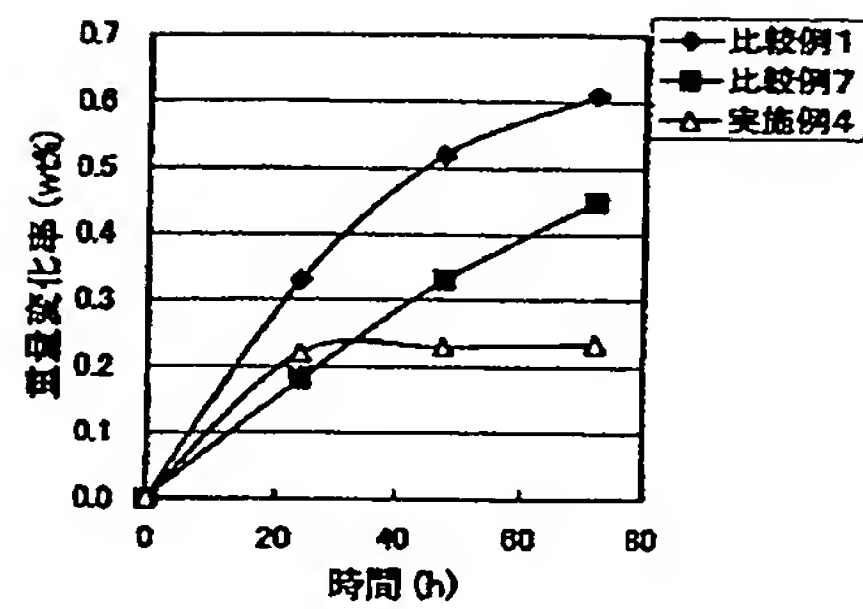
【0019】

【発明の効果】上記のように、本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物によれば、高湿度空气中に於いても表面に白色結晶が析出し難く、かつ、ブリードも起こし難いので、ノンハロゲン難燃電線の被覆材とした場合に、高温、多湿の使用環境に於いても、十分長時間使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】炭酸ガス白化による重量変化率の経時変化を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 B	3/00	H 0 1 B	A
	3/44		F
			M
			G
			P
			B
	7/295	7/34	

F ターム (参考) 4J002 BB031 BB051 BB061 BB071
 DE076 DE237 FB087 FB097
 FB147 FD016 GQ01
 5G303 AA08 BA12 CA09 CA11 CD03
 5G305 AA02 AB25 AB26 AB27 AB35
 AB36 BA12 BA13 CA01 CA04
 CA07 CA47 CA51 CB16 CB17
 CC03 CC11 CD06 CD09 CD13
 5G315 CA03 CB02 CC08 CD02 CD13
 CD14 CD15 CD16 CD17